

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

19

(11)Publication number : 07-266441

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl. B29C 71/02
B32B 7/02
B32B 9/00
B32B 27/08
B32B 27/30
C08J 7/00
C08J 7/04
// B29K 29:00
B29K 33:00
B29K101:12

(21)Application number : 06-083881

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1994

(72)Inventor : SATO TOMOAKI
OBA HIROYUKI
TANAKA HIDEAKI
HASEGAWA TOMOHISA

(54) MANUFACTURE OF GAS BARRIER FILM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To economically manufacture the film, which has favorable transparency, few wrinkle and oxygen gas barrier properties by a method wherein the film is manufactured by heat-treating laminated thermoplastic film having the layer made of the specified component applied on one side of the film through the contact with a heated roll.

CONSTITUTION: On one side of the thermoplastic film having the crystalline melting point of 200-380° C and the Vicat softening temperature of 200-380° C, mixture made of organic compound, which is selected from the group consisting of polyvinyl alcohol and starch flour and contains at least one kind of hydroxyl group, poly(meth)acrylic acid and solvent is applied so as to obtain laminated film containing the resultant coated layer and the thermoplastic film layer after being heat-treated through the contact with the surface of a roll heated up to 180° C or higher. The heat treatment is performed by bringing at first the surface of the heated roll into contact with the thermoplastic film layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 6 6 4 4 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 17 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C	71/02	2126 - 4 F		
B 3 2 B	7/02	1 0 5 9268 - 4 F		
	9/00	Z 9349 - 4 F		
	27/08	8413 - 4 F		
	27/30	1 0 2 8115 - 4 F		
審査請求 未請求 請求項の数 7			F D	(全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 6 - 83881

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 30 日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 11 号

(72) 発明者 佐藤 智明

茨城県石岡市南台 3 丁目 12 番 5 号

(72) 発明者 大場 弘行

茨城県新治郡千代田町稲吉 4 丁目 7 番 23 号

(72) 発明者 田中 英明

茨城県新治郡玉里村大字上玉里字新林 21 番 138 号

(72) 発明者 長谷川 智久

茨城県新治郡玉里村大字上玉里字新林 21 番 138 号

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 熱可塑性フィルムの一方向の面に、特定の成分からなる層が塗布された積層フィルムを、熱ロールに接触させて熱処理を行い、フィルムを製造する方法であって、透明性が良好で、皺が少なく、酸素ガスバリアー性を有するフィルムが、経済性よく製造できる。

【構成】 結晶融点 200 ~ 380℃あるいはビカット軟化温度 200 ~ 380℃の熱可塑性フィルムの一方向の面に、ポリビニルアルコールおよび澱粉から選択される少なくとも 1 種の水酸基を含有する有機化合物、ポリ(メタ)アクリル酸および溶剤からなる混合物を塗布し、溶剤を除去して得られる塗布層と熱可塑性フィルム層を含有する積層フィルムを、180℃以上の熱ロール表面に接触させ熱処理するものであって、熱処理の最初は熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて、熱処理を行うガスバリアー性フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶融点 200～380℃あるいはビカット軟化温度 200～380℃の熱可塑性フィルムの一方向面に、ポリビニルアルコールおよび澱粉から選択される少なくとも 1 種の水酸基を含有する有機化合物、ポリ(メタ)アクリル酸および溶剤からなる混合物を塗布し、溶剤を除去して得られる塗布層と熱可塑性フィルム層を含有する積層フィルムを、180℃以上の熱ロール表面に接触させ熱処理するものであって、熱処理の最初は熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて、熱処理を行うガスバリアー性フィルムの製造方法。

【請求項 2】 熱処理を、最初は熱ロール表面に積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させ、次いで熱ロール表面に積層フィルムの塗布層を接触させて行うものである請求項 1 記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

【請求項 3】 熱処理を、最初は熱ロール表面に積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させ、次いで積層フィルムの熱可塑性フィルム層と塗布層の両層を熱ロール表面に接触させて行うものである請求項 1 記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

【請求項 4】 熱処理が、190℃以上熱可塑性フィルムの分解温度以下の熱ロール表面に積層フィルムを 4～600 秒間接触させ行われるものである請求項 1 記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

【請求項 5】 混合物が、ポリビニルアルコールおよび澱粉から選択される少なくとも 1 種の水酸基を含有する有機化合物 5～80 質量%とポリ(メタ)アクリル酸 95～20 質量%からなる組成物 100 質量部と、水 100～10000 質量部からなるものである請求項 1 ないし 4 記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

【請求項 6】 結晶融点 200～380℃あるいはビカット軟化温度 200～380℃の熱可塑性フィルムが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ε-カプロラクタム)、ポリ(ヘキサメチレンアジバミド)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)、ポリ(ヘキサメチレンドデカミド)、該共重合ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジバミド)、ポリ(4-メチルペンテン-1)およびポリ(フェニレンサルファイド)から得られるフィルムより選択されるものである請求項 1 ないし 5 記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

【請求項 7】 ポリ(メタ)アクリル酸が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸の部分中和物(中和度 20%以下)およびポリメタクリル酸の部分中和物(中和度 20%以下)から選択されるものである請求項 1 ないし 6 記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性フィルムの一方向面に、特定の成分からなる層が塗布された積層フィルムを、熱ロールに接触させて熱処理を行うことにより、フィルムを製造する方法に関するものであって、詳しくは、透明性が良好で、皺が少なく、優れた酸素ガスバリアー性を有するフィルムを、経済性良く製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】包装フィルム、とりわけ食品包装フィルムにとって、被包装物の品質低下を防止することは重要な要件の一つであり、この要件を満たすために、これまで種々の改善策が検討されてきている。包装フィルムの酸素ガスバリアー性を向上させる方法は、改善策の有効な方法の一つであり、代表的なものとして、塩化ビニリデン系共重合体[PVDCと略記]フィルムやエチレン・ビニルアルコール共重合体[EVOHと略記]フィルムを単層あるいは他の熱可塑性フィルムとの多層フィルムとして用いる方法やPVDCラテックスを塗布したポリビニルアルコール[PVAと略記]フィルムを用いる方法などが、広く知られている。しかしながら、EVOHフィルムやPVAフィルムは、酸素ガスバリアー性の湿度依存性が大きく、吸湿による酸素ガスバリアー性の低下防止は、いまだ充分なものではない。一方、PVDCフィルムは、酸素ガスバリアー性が良好で、しかもその湿度依存性も小さく、好ましいものであるが、焼却時の環境に与える影響が懸念される。

【0003】本発明者らは、このような観点から、研究を進め、PVAあるいは澱粉とポリ(メタ)アクリル酸から、酸素ガスバリアー性に優れしかもその湿度依存性が小さい特徴を持った、新規なフィルムを提案した(特願平 5-31404 号、同 5-262958 号、同 5-285739 号、同 6-23735 号、同 6-23736 号)。その上、このフィルムは、焼却時の環境に与える心配もないものである。しかしながら、このフィルムは、透明性が充分ではなくしかも皺が多いなどの性能上の問題やオープン中で熱処理を行って製造しているため工業的な製造性に欠けるなどの経済性に問題があることがわかり、本発明者らは、これら問題を解決するために、さらに検討を進め、ついに、本発明に到達した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記フィルムの性能上および経済性についての問題点を解決するものであって、透明性が良好で、皺が少なく、優れた酸素ガスバリアー性を有するフィルムを工業的な製造性を持って経済性良く製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、結晶融点 200～380℃あるいはビカット軟化温度 200～380℃の熱可塑性フィルムの一方向面に、

PVAおよび澱粉から選択される少なくとも1種の水酸基を含有する有機化合物、ポリ(メタ)アクリル酸および溶剤からなる混合物を塗布し、溶剤を除去して得られる塗布層と熱可塑性フィルム層を含有する積層フィルムを、180℃以上の熱ロール表面に接触させ熱処理するものであって、熱処理の最初は熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて、熱処理を行うガスバリアー性フィルムの製造方法にある。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。

〔熱可塑性フィルム〕本発明で使用する熱可塑性フィルムは、結晶融点が200～380℃、好ましくは210～380℃、さらに好ましくは220～380℃の範囲、あるいはピカット軟化温度が200～380℃、好ましくは210～380℃、さらに好ましくは220～380℃の範囲にある熱可塑性フィルムである。本発明は、このような温度範囲を持つ熱可塑性フィルムを使用するものであるかぎり、何等限定されるものではなく、好適なものとして、ポリ(エチレンテレフタレート)

〔PETと略記〕、ポリ(ε-カプロラクタム)〔ナイロン6と略記〕、ポリ(ヘキサメチレンアジバミド)〔ナイロン66と略記〕、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)〔ナイロン610と略記〕、ポリ(ヘキサメチレンドデカミド)〔ナイロン612と略記〕、ε-カプロラクタム・ヘキサメチレンアジバミド・ヘキサメチレンセバカミド・ヘキサメチレンジカミドから選ばれる成分を共重合成分とする共重合ポリアミド、ポリ(メタキシリレンアジバミド)、ポリ(4-メチルペンテン-1)〔PMPと略記〕、ポリ(フェニレンサルファイド)などから得られるフィルムを例示することができる。これらは、未延伸であってもよいし、延伸されていてもよい。結晶融点が200℃未満あるいはピカット軟化温度が200℃未満では、熱処理を行う際に、熱可塑性フィルムが、波打つなどの変形をおこしたり、熱ロールに粘着したりあるいは熱劣化するなどの恐れがある。一方、結晶融点が380℃超過あるいはピカット軟化温度が380℃超過では、熱可塑性フィルムの熱ロールへの密着性が不良となり、均一な熱処理が困難となる。

【0007】なお、熱可塑性フィルムの結晶融点は、示差走査熱量計〔DSCと略記〕を用い、試料を、25℃からTx℃まで10℃/分で昇温させた後、25℃まで急冷させ、再度、Tx℃まで10℃/分で昇温させる際の結晶融解ピーク温度を用いるものとする。ここで、Tx℃は、25℃から400℃まで10℃/分で昇温させた際の結晶融解ピーク温度Tp℃に30℃を加えた温度を意味する。また、ピカット軟化温度は、ASTM D-1525に基づいて測定する。

【0008】〔水酸基を含有する有機化合物〕本発明で用いる水酸基を含有する有機化合物は、PVAおよび澱粉から選択される少なくとも1種の化合物である。PVAは、ケン化度が95%以上、好ましくは98%以上

で、平均重合度が300～2500、好ましくは300～1500のものが望ましい。ケン化度が95%未満では、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性が充分ではない。また、平均重合度が300未満では、機械的強度が問題となる恐れがあり、一方、1500を越えると溶剤との混合が困難となる。

【0009】本発明で使用する澱粉としては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉などの生澱粉(未変性澱粉)のほか、各種の加工澱粉がある。加工澱粉としては、例えば、①アルファー化澱粉、分離精製アミロースなどの物理的変性澱粉、②加水分解デキストリン、酵素分解デキストリンなどの酵素変性澱粉、③酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉などの化学分解変性澱粉、④エステル化澱粉、エーテル化澱粉などの化学変性澱粉、⑤各種澱粉類にモノマーをグラフトしたグラフト化澱粉などを例示することができる。

【0010】〔ポリ(メタ)アクリル酸〕本発明で用いるポリ(メタ)アクリル酸は、カルボキシル基を2個以上含有する化合物である。平均分子量は、特に、限定されるものではないが、2000～250000の範囲のものが好適である。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、さらにこれらの部分中和物などを例示することができる。部分中和物は、これら重合体のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和することにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。部分中和物の中和度は、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性の点から、20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは5～15%である。なお、中和度は、下記の式により求めることができる。

$$\text{中和度} = (X/Y) \times 100$$

X: 部分中和されたポリ(メタ)アクリル酸1g中の中和されたカルボキシル基の全モル数

Y: 部分中和する前のポリ(メタ)アクリル酸1g中のカルボキシル基の全モル数

【0011】〔混合物の調整〕PVAおよび澱粉から選択される少なくとも1種の水酸基を含有する有機化合物、ポリ(メタ)アクリル酸および溶剤からなる混合物は、水酸基を含有する有機化合物およびポリ(メタ)アクリル酸を溶剤に溶解させる方法、水酸基を含有する有機化合物を溶剤に溶解させた溶液とポリ(メタ)アクリル酸を溶剤に溶解させた溶液を混合する方法、水酸基を含有する有機化合物を溶剤に溶解させた溶液中で(メタ)アクリル酸モノマーを重合させる方法、などにより、適宜調整することができる。溶剤は、水酸基を含有する有機化合物やポリ(メタ)アクリル酸を溶解させるものであれば使用することができ、好ましいものとして

は、水、アルコールあるいは水とアルコールとの混合溶剤などを例示することができる。中でも、取扱性などから水が好適である。

【0012】水酸基を含有する有機化合物とポリ（メタ）アクリル酸との混合割合は、水酸基を含有する有機化合物5～80質量%に対しポリ（メタ）アクリル酸95～20質量%、好ましくは10～60質量%に対し90～40質量%、さらに好ましくは15～50質量%に対し85～50質量%の範囲である。水酸基を含有する有機化合物の混合割合が、5質量%未満あるいは80質量%超過では、酸素ガスバリア性に優れたフィルムが得られない。また、混合物中の溶剤の量は、水酸基を含有する有機化合物とポリ（メタ）アクリル酸からなる組成物100質量部に対し溶剤100～10000質量部、好ましくは150～5000質量部、さらに好ましくは200～2500質量部の範囲が好適である。溶剤量が100質量部未満では、均一な混合が困難となり、一方、10000質量部を超えるものでは、溶剤除去後の均一な被膜成形が困難となる。なお、本発明において使用する質量は、重量に置き換えて使用することができる。また、混合物には、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、顔料などの従来公知の添加剤を混合することができる。

【0013】〔積層フィルムの製造〕本発明の積層フィルムは、上記混合物を熱可塑性フィルム的一方の面に塗布し、溶剤を除去することによって得られるもので、塗布層と熱可塑性フィルム層を含有するものである。熱可塑性フィルム的一方の面への混合物の塗布は、特に限定されるものではなく、例えば、混合物を熱可塑性フィルム的一方の面上に流延するなどの方法により行うことができる。この実施にあたっては、従来知られている装置、例えば、キスロールコーター、メタリングバーコーター、リバースロールコーターなどを使用して好適に行うことができる。次いで、熱風吹き付け、赤外線照射、減圧など公知の乾燥方法により、熱可塑性フィルム面上に塗布された混合物から溶剤が除去され、塗布層と熱可塑性フィルム層を含有する積層フィルムが得られる。塗布層と熱可塑性フィルム層の厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、限定されるものではないが、塗布層は、0.1～500μm、好ましくは0.5～100μm、さらに好ましくは0.5～50μm程度、また熱可塑性フィルム層は、1～2000μm、好ましくは3～1000μm、さらに好ましくは5～500μm程度である。

【0014】〔熱処理〕本発明の熱処理は、上記した積層フィルムを熱ロール表面に接触させ熱処理するものであって、熱処理の最初は熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて行うものである。熱処理を行うための温度および時間は、フィルムを製造するための経済性や目的とするフィルムの酸素ガスバリア

性の度合いなどの観点から決めればよく、積層フィルムを180℃以上の熱ロール表面に4～1800秒間接触させる条件内で適宜選択することができる。具体的には、190℃以上熱可塑性フィルムの分解温度以下、好ましくは200℃以上熱可塑性フィルムの分解温度以下の熱ロールの表面に4～600秒間、好ましくは4～300秒間、さらに好ましくは4～120秒間接触させて行うものが好適である。熱ロール温度が180℃未満では、湿度依存性が少なくしかも優れた酸素ガスバリア性を有するフィルムとするために長時間を要し、経済性よく製造する上で問題がある。一方、分解温度を超えると、得られるフィルムが着色したり、分解物が発生するなどの困難が伴う。また、4秒未満での熱処理時間では、酸素ガスバリア性が充分ではなく、逆に、1800秒超過では、長時間を要し、経済性よく製造する上で難点がある。本発明において、積層フィルムと熱ロール表面との接触時間は、複数の熱ロールを使用する場合にあっては、積層フィルムと各熱ロール表面とが接触した合計の接触時間を表すものとする。なお、分解温度は、熱天秤法により測定するもので、窒素ガス雰囲気中で熱可塑性フィルムを25℃から10℃/分の速度で昇温させた際に、25℃に於ける熱可塑性フィルムの質量が10質量%減少した時の温度を意味する。

【0015】本発明において、積層フィルムの熱処理は、その最初は、必ず、熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて行うものである。熱ロール表面と熱可塑性フィルム層とのこの最初の接触熱処理以降については、熱ロール表面と積層フィルムとがいかなる順序で接触しても、何ら、制限されるものではなく、積層フィルムの塗布層およびまたは熱可塑性フィルム層と熱ロール表面との接触を適宜組み合わせることにより熱処理を行うことができる。好ましい熱処理として、①最初は熱ロール表面に積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させ、次いで熱ロール表面に積層フィルムの塗布層を接触させて行うもの、②最初は熱ロール表面に積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させ、次いで積層フィルムの熱可塑性フィルム層と塗布層の両層を熱ロール表面に接触させて行うもの、などを例示することができる。なお、最初は熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて行なう熱処理、すなわち、③熱処理が、熱ロール表面に積層フィルムの熱可塑性フィルム層を接触させて、全て行なわれるものも好適なものである。

【0016】熱処理時間に占める熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層との最初の接触による熱処理時間は、熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層のみを接触させて熱処理を行う場合には定める必要はないが、この他のものにあつては、通常、熱処理時間の30%以上100%未満の時間、好ましくは40%以上100%未満の時間、特に好ましくは50%以上1

00%未満の時間の範囲である。熱処理時間に占める最初の接触による熱処理時間が、30%未満の時間では、熱ロール表面と積層フィルムの塗布層が接触した際に、積層フィルムが熱ロール表面に粘着する恐れがある。なお、熱処理時間に占める最初の接触による熱処理時間とは、熱ロール表面に積層フィルムの熱可塑性フィルム層が最初に接触してから、熱ロール表面に積層フィルムの塗布層が初めて接触する前までに、熱ロール表面と積層フィルムの熱可塑性フィルム層が接触した合計の接触時間を表すものとする。

【0017】積層フィルムを熱処理するための熱ロールは、前述の温度範囲に調整することができるロールであれば、特に制限はなく、従来知られているものを用いることができる。通常、加熱可能な金属ロールが用いられ、硬質のクロームメッキの施された鏡面仕上げのものあるいは金属ロール表面にセラミックをコーティング処理したセラミックロールなどが好適である。熱ロールの数は、何ら制限されるものではなく、熱処理に応じて適宜選択すればよい。そのほか、必要に応じて、従来用いられているロール、例えば、押圧するためのロール、成形するためのロール、冷却するためのロール、引き取るためのロールなどを、適宜、本発明の熱ロールと組み合わせて、使用することができる。

【0018】〔ガスバリアー性フィルム〕本発明の積層フィルムは、熱処理することにより、酸素ガスバリアー性に優れたフィルムとなる。この優れた酸素ガスバリアー性は、積層フィルムの塗布層の熱処理により発現するものであり、その酸素ガスバリアー性の程度は、30℃、80%相対湿度(80%RH)条件下で、熱処理後の厚さ3μmでの塗布層の酸素透過度が、100ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下、好ましくは50ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下、さらに好ましくは10ml(STP)/m²・day・atm{Pa}以下の好適なものである。なお、この酸素透過度は、酸素透過係数に換算すると、1.25×10⁻³ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下、好ましくは6.25×10⁻⁴ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下、さらに好ましくは1.25×10⁻⁴ml(STP)・cm/m²・h・atm{Pa}以下となる。本発明の熱処理により得られるフィルムは、透明性に優れたものであり、通常、塗布層の厚さが1~5μm程度で熱可塑性フィルム層の厚さが10~50μm程度の積層フィルムから得られるフィルムであれば、20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下のヘイズを示す。

【0019】本発明のガスバリアー性フィルムは、必要により、接着剤層を介したまたは介することなく、更に、他の層をラミネーション法などにより積層させることができる。例えば、熱可塑性フィルム層とは別にシール層

を配置する場合などである。好ましい積層構造を例示すれば、

①塗布層/熱可塑性フィルム層/接着剤層/シール層、
②シール層/接着剤層/塗布層/熱可塑性フィルム層、
③塗布層/熱可塑性フィルム層/接着剤層/塗布層/熱可塑性フィルム層、

④シール層/塗布層/熱可塑性フィルム層/接着剤層/塗布層/熱可塑性フィルム層、

などであるが、これらに限定されるものではない。

10 【0020】なお、シール層としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体などのポリオレフィンやε-カプロラクタム、ヘキサメチレンアジパミド、ヘキサメチレンドデカミドなどを共重合成分とする共重合ポリアミドなどから形成される層を挙げることができる。また、接着剤としては、各種フィルムのラミネーションなどに用いられるウレタン系、アクリル系、ポリ

20 リエステル系などの接着剤を例示することができる。
【0021】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

〔実施例1~4、比較例1~3〕PVAとしてクラレ(株)製のボパール105(ケン化度98:5%、平均重合度500)を用い、ポリアクリル酸[PAAと略記]として和光純薬工業(株)製のPAA(30℃で8000~12000センチボイズ、平均分子量15000)の25重量%水溶液を用いた。また、PAAの部分中和物は、PAAを水酸化ナトリウム[NaOHと略記]で中和度10%(DN=10%)に部分中和することにより調整[PAANaと略記]した。まず、PVA:PAANa=30:70(質量比)の混合物の水溶液(濃度10質量%)を調整し、この水溶液を、リバースロールコーターおよびメイヤーバーを用いて、延伸PETフィルム(融点264℃)の一方の面に塗布し、次いで、この混合物水溶液が塗布されたフィルムを、160℃にコントロールした乾燥室に導入し、水を除去することにより、延伸PET層(厚み25μm)と塗布層(厚み3μm)を有する積層フィルムを得た。このようにして得られた積層フィルムを、表1に示した温度に加熱したセラミックロール(金属ロール表面にセラミックをコーティングしたもので、その表面粗度は0.6s以下)の表面に積層フィルムの延伸PET層が接触するようにして、熱処理を行い、上記厚みを有するフィルムを得た(実施例1~4、比較例1)。なお、熱処理時間は、積層フィルムの延伸PET層がセラミックロールの表面に接触した合計の接触時間を示している。得られたフィルムの物性を表1に示した。

50 【0022】また、一方の面にアンカー剤(ポリエステ

ル系のポリオールとイソシアネート系の硬化剤)をコートした未延伸のポリプロピレン〔PPと略記〕フィルム(融点165℃)のコート面に、実施例1~4と同様にして、混合物の水溶液を塗布し、未延伸PP層(厚み50μm)と塗布層(厚み1μm)を有する積層フィルムを得た。次いで、235℃に加熱したセラミックロール表面に積層フィルムの未延伸PP層が接触するようにして熱処理を行なおうとしたが、積層フィルムがセラミックロール表面に粘着し、巻き付いてしまい、熱処理が出来なかった(比較例2)。さらに、実施例1~4で調整した延伸PET層と塗布層を有する積層フィルムを用いて、235℃に加熱したセラミックロール表面に積層フィルムの塗布層が接触するようにして、熱処理を行なおうとしたが、積層フィルムがセラミックロール表面に粘着し、巻き付いてしまい、熱処理が出来なかった(比較例3)。

【0023】<物性測定法>

(1) 酸素透過度

Modern Control社製の酸素透過試験器OX-TRAN 2/20を用いて、熱可塑性フィルム単独および熱可塑性フィルム層と塗布層を含有する積層フィルムを熱処理したフィルムの酸素透過度を測定し、以*

*下の計算式により、熱処理後の塗布層の酸素透過度 $P<film>$ を計算した。表1~表4の酸素透過度は、この熱処理後の塗布層の酸素透過度を示したものである。

$$1/P<total>=1/P<film>+1/P<thermo>$$

$P<total>$: 熱可塑性フィルム層と塗布層を含有する積層フィルムを熱処理したフィルムの酸素透過度

$P<film>$: 熱処理後の塗布層の酸素透過度

$P<thermo>$: 熱可塑性フィルム単独の酸素透過度

(2) 透明性

ASTM D1003に準じ、日本電色工業(株)製Σ80を用いて、積層フィルムを熱処理して得られたフィルムのヘイズ(Haze)を測定した。

(3) 皺

積層フィルムを熱処理して得られたフィルムから、50cm×50cmのサンプルフィルムを切りとり、このサンプルフィルムを黒い紙の上に置き、皺の程度を目視で観察、測定した。

A・・皺がほとんどない

B・・皺がかなりある

20 C・・皺が多い

【0024】

【表1】

	フィルムの構成		熱処理		酸素透過度 (ml/m ² ·day·atm)	透明性 (ヘイズ)	皺
	熱可塑性 フィルム層	塗布層	温度 (℃)	時間 (秒)			
実施例1	PET	PVA+PAANa	215	120	1	3	A
実施例2	PET	PVA+PAANa	235	57	0.2	4	A
実施例3	PET	PVA+PAANa	235	14	0.5	4	A
実施例4	PET	PVA+PAANa	235	6	43	4	A
比較例1	PET	PVA+PAANa	160	2100	10	10	A
比較例2	PP	PVA+PAANa	235	(※1)	(※2)	(※2)	(※2)
比較例3	PET	PVA+PAANa	235	(※1)	(※2)	(※2)	(※2)

(※1)積層フィルムがロール表面に粘着し、巻き付いた。

(※2)フィルムが製造できなかったために、物性を測定することができなかった。

【0025】この表から、本発明の方法により、透明性が良好で、皺が少なく、酸素ガスバリア性に優れたフィルムを経済性よく製造できることがわかる(実施例1~4)。一方、比較例1では、熱処理に時間がかかり、目的とするフィルムを経済性良く製造することができず、また、比較例2~3では、積層フィルムがセラミックロールに粘着して、フィルムの製造ができないことがわかる。

【0026】〔実施例5~9、比較例4〕澱粉として和光純薬工業(株)製の可溶性澱粉(馬鈴薯澱粉を酸により加水分解処理し、水溶性にしたもの)を用い、この10質量%水溶液を調整した。PAANaは、実施例1~

4で調整したものをを用い、澱粉:PAANa=30:70(質量比)の混合物の水溶液(濃度10質量%)を調整し、この水溶液を、延伸したナイロン6〔NYと略記〕フィルム(融点220℃)の一方の面に塗布し、実施例1~4と同様にして、延伸NY層(厚み15μm)と塗布層(厚み3μm)を有する積層フィルムを得た。このようにして得られた積層フィルムを、表2に示した温度に加熱した、セラミックロールの表面に最初は積層フィルムの延伸NY層が接触するようにして、次いで積層フィルムの塗布層が接触するようにして、合計2本のセラミックロールを通過させ、熱処理を行った(実施例5~6)。また、実施例5~6の延伸NYフィルムの代わりに、未延伸PMPフィルム(融点235℃)を用いて、未延伸PMP層(厚み25μm)と塗布層(厚み3μm)を有する積層フィルムを得、表2に示した温度に

加熱した、セラミックロールの表面に最初は積層フィルムの未延伸PMP層が接触するようにして、次いで積層フィルムの塗布層が接触するようにして、合計2本のセラミックロールを通過させ、熱処理を行った（実施例7）。また、実施例5～6の延伸NYフィルムの代わりに、実施例1～4で用いた延伸PETフィルムを用いて、延伸PET層（厚み25 μ m）と塗布層（厚み3 μ m）を有する積層フィルムを得、表2に示した温度に加熱した、セラミックロールの表面に最初は積層フィルムの延伸PET層が接触するようにして、次いで積層フィルムの塗布層が接触するようにして、合計2本のセラミックロールを通過させ、熱処理を行った（実施例8）。また、実施例1～4で調整した延伸PET層（厚み25 μ m）と塗布層（厚み3 μ m）を有する積層フィルムを用いて、表2に示した温度に加熱した、セラミックロールの表面に最初は積層フィルムの延伸PET層が接触するようにして、次いで積層フィルムの塗布層が接触するようにして、合計2本のセラミックロールを通過させ、熱処理を行った（実施例9）。いずれの実施例も、積層*

*フィルムと同じ厚みを有するフィルムが得られた。

【0027】さらに、比較例として、上記実施例5～6で調整した延伸NY層と塗布層を有する積層フィルムを用いて、230℃に加熱したセラミックロールの表面に最初は積層フィルムの塗布層が接触するように、次いで積層フィルムの延伸NY層が接触するようにして、合計2本のセラミックロールを通過させようとしたが、最初のセラミックロールで積層フィルムがロール表面に粘着し、巻き付いたために、熱処理が出来なかった（比較例4）。なお、熱処理時間は、積層フィルムの延伸NY層あるいは未延伸PMP層あるいは延伸PET層と塗布層が2本のセラミックロールの表面に接触した合計の接触時間を示すもので、この合計接触時間の最初の半分は、セラミックロールと積層フィルムの延伸NY層あるいは未延伸PMP層あるいは延伸PET層が接触した時間を、また、残りの半分は、セラミックロールと塗布層が接触した時間を示す。

【0028】

【表2】

	フィルムの構成		熱処理		酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	透明性 (ヘイズ) (%)	皺
	熱可塑性 フィルム層	塗布層	温度 (℃)	時間 (秒)			
実施例5	NY	澱粉+PAANa	205	38	5	10	A
実施例6	NY	澱粉+PAANa	205	60	2	15	A
実施例7	PMP	澱粉+PAANa	200	120	10	10	A
実施例8	PET	澱粉+PAANa	230	38	0.2	7	A
実施例9	PET	PVA+PAANa	230	8	34	5	A
比較例4	NY	澱粉+PAANa	230	(*)3	(*)4	(*)4	(*)4

(*)3 積層フィルムがロール表面に粘着し、巻き付いた。
(*)4 フィルムが製造できなかったために、物性を測定することができなかった。

【0029】この表から、本発明により、透明性が良好で、皺が少なく、酸素ガスバリア性に優れたフィルムを経済性よく製造できることがわかる（実施例5～9）。一方、比較例4では、積層フィルムがセラミックロールに粘着して、フィルムの製造ができないことがわかる。

【0030】〔実施例10～11〕実施例1～4で調整した延伸PET層（厚み25 μ m）と塗布層（厚み3 μ m）を有する積層フィルムを用いて、表3に示した温度に加熱した、セラミックロールの表面に、最初は積層フィルムの延伸PET層が接触するようにして、次いで積層フィルムの延伸PET層と塗布層の両層にロール表面が接触するようにして、合計3本のセラミックロールを通過させ、熱処理を行った（実施例10）。さらに、実施例5～6で調整した延伸NY層（厚み15 μ m）と塗布層（厚み3 μ m）を有する積層フィルムを用いて、表

3に示した温度に加熱した、セラミックロールの表面に、実施例10と同様に、最初は積層フィルムの延伸NY層が接触するようにして、次いで積層フィルムの延伸NY層と塗布層の両層にロール表面が接触するようにして、熱処理を行った（実施例11）。いずれの実施例も、積層フィルムと同じ厚みを有するフィルムが得られた。得られたフィルムの物性を表3に示した。なお、熱処理時間は、積層フィルムの延伸PET層あるいは延伸NY層と塗布層が3本のセラミックロールの表面に接触した合計の接触時間を示すもので、この合計接触時間の最初の半分は、セラミックロールに積層フィルムの延伸PET層あるいは延伸NY層が接触した時間を、また、残りの半分は、セラミックロールに積層フィルムの延伸PET層あるいは延伸NY層と塗布層の両層が接触した時間（セラミックロールに積層フィルムの延伸PET層あるいは延伸NY層が接触した時間とセラミックロールに積層フィルムの塗布層が接触した時間は、同じ）を示す。

【0031】

【表 3】

フィルムの構成		熱処理		酸素透過度	透明性	皺
熱可塑性	塗布層	温度	時間		(ヘイズ)	
フィルム層		(℃)	(秒)	(ml/m ² ·day·atm)	(%)	
実施例10	PET PVA+PAANa	230	8	37	3	A
実施例11	NY 澱粉+PAANa	205	60	2	15	A

【0032】 [比較例 5～6] 実施例 1～4 で得られた 10*μm を厚紙に固定し、130℃の加熱室内に、110 時間 延伸PET層 (厚み 25 μm) と塗布層 (厚み 3 μm) 置くことにより、熱処理を行った (比較例 6)。得られ を有する積層フィルムを厚紙に固定し、160℃の加熱 たフィルムの物性を表 4 に示した。

室内に、2 時間置くことにより、熱処理を行った (比較 例 5)。また、比較例 2 で得られた未延伸PP層 (厚み 50 μm) と塗布層 (厚み 1 μm) を有する積層フィル*

【0032】

【表 4】

フィルムの構成		熱処理		酸素透過度	透明性	皺
熱可塑性	塗布層	温度	時間		(ヘイズ)	
フィルム層		(℃)	(時)	(ml/m ² ·day·atm)	(%)	
比較例 5	PET PVA+PAANa	160	2	1	26	C
比較例 6	PP PVA+PAANa	130	110	3	25	C

【0033】 この表から、積層フィルムと熱ロール表面 を接触させ熱処理する方法でないと、目的とするフィル ムが得られないことがわかる。

【0034】

【発明の効果】 本発明によれば、透明性が良好で、皺が※

※少なく、酸素ガスバリアー性に優れたフィルムを経済性 よく製造する方法が提供される。これにより、食品包装 に好適で、しかも、焼却時の環境への心配のないフィル ムを、取り扱い性よく (ロール巻きにした形状で得られ る)、生産規模で製造する事が可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 J 7/00

7/04

// B 2 9 K 29:00

33:00

101:12

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

P

F I

技術表示箇所